UEBER

DIPHENYLIN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG IM BREISGAU

VON

HERMANN STRASSER

AUS STEINBACH IN BADEN.

STRASSBURG,

DRUCK VON R. SCHULTZ & COMP.

1881.

Die nachstehend beschriebenen Untersuchungen wurden im chemischen Universitäts-Laboratorium des Herrn Professor Dr. Fittig zu Strassburg auf Veranlassung des Herrn Privatdocenten Dr. Schultz ausgeführt.

Ich ergreife diese Gelegenheit, meinen hochverehrten Lehrern den wärmsten Dank auszusprechen.

Bei der Bildung von Disubstitutionsproducten des Benzols, welche aus Monosubstitutionsproducten durch Chlor, Brom, Salpetersäure oder Schwefelsäure erhalten werden, lassen sich gewisse Regelmässigkeiten in Bezug auf den Platz, welchen die neu eintretenden Atome oder Atomgruppen einnehmen, nicht verkennen. So wird z. B. bei den Chlor-, Brom- und Jodbenzolen bei dem Eintritt eines neuen Chlor- oder Brom-Atoms oder einer Nitrogruppe das dem Halogen gegenüber liegende (Para) oder das benachbarte (Ortho) Wasserstoffatom substituirt. Dasselbe findet bei dem Methylbenzol, Aethylbenzol und anderen Homologen des Benzols, welche Monoderivate dieses Kohlenwasserstoffs sind, statt; bei der Einwirkung von Chlor, Brom oder Salpetersäure auf Toluol wird gleichzeitig Ortho-Chlortoluol und Para-Chlortoluol, Ortho-Bromtoluol und Para-Bromtoluol, Ortho-Nitrotoluol und Para-Nitrotoluol (mit sehr wenig Meta-Nitrotoluol) gebildet u. s. w. Bei der Substitution anderer Monoderivate des Benzols, z. B. bei der der Benzoësäure oder der des Benzaldehyds werden hingegen ausschliesslich oder vorwiegend der Metareihe angehörende Substitutionsproducte hervorgebracht.

Diese Beobachtungen führten dazu, auch bei dem Kohlenwasserstoff Diphenyl: $C^{12}H^{10} = C^6H^5 \cdot C^6H^5$ festzustellen, welchen Platz die in das Molecül desselben eintretenden Atome oder Atomgruppen bei der Substi-

tution einnehmen. Es war vorauszusehen und wurde dann auch zunächst durch die Untersuchungen von G. Schultz[1] bestätigt, dass das Diphenyl (Phenylbenzol) sich analog wie das Toluol (Methylbenzol) verhält und bei Einwirkung von Brom, Salpetersäure und von Schwefelsäure *p*-Bromdiphenyl, *p*-Nitrodiphenyl und *p*-Diphenylmonosulfosäure liefert.

Spätere Beobachtungen von Osten[2] und Lüddens[3] zeigten dann, dass bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Diphenyl neben *p*-Nitrodiphenyl noch ein isomerer Körper, das Isomononitrodiphenyl, gebildet wird, und Kramers[4] wies nach, dass Chlor mit Diphenyl nicht nur das nach G. Schultz[5] aus Diphenylsulfosäure entstehende *p*-Chlordiphenyl, sondern auch *o*-Chlordiphenyl erzeugt.

Während also bei der Bildung von Monosubstitutionsproducten des Diphenyls und Toluols sich eine Analogie zwischen diesen beiden Kohlenwasserstoffen ergab, war dieselbe bei den Disubstitutionsproducten nicht zu erwarten, und zwar aus folgendem Grunde. Das Toluol enthält nur einen Benzolkern, das Diphenyl deren zwei, und es erschien höchst wahrscheinlich, dass bei der Einwirkung der oben erwähnten Reagentien auf ein monosubstituirtes Diphenyl zunächst ein Wasserstoffatom des noch unangegriffenen Benzolkerns ersetzt werden würde. Diese Annahme hat sich nun in der That bestätigt. Brom oder Salpetersäure liefert mit *p*-Brom-

---

[1] Ann. Chem. 174. 201.
[2] Berl. Ber. 7. 173.
[3] Ibid. 8. 470.
[4] Ann. Chem. 189. 142.
[5] L. c.

diphenyl (Schm. 89°) ein Dibromdiphenyl (Schm. 164°) und ein Nitrobromdiphenyl (Schm. 173°), in denen die beiden Bromatome resp. das Bromatom und die Nitrogruppe in verschiedenen Kernen enthalten sind; aus *p*-Nitrodiphenyl (Schm. 112°) entsteht ein bei 233° schmelzendes Dinitrodiphenyl, dessen Nitrogruppen ebenfalls sich in verschiedenen Kernen befinden.

Lässt man hingegen Brom oder Salpetersäure auf *p*-Bromtoluol oder Salpetersäure auf *p*-Nitrotoluol einwirken, so tritt das neu hinzukommende Bromatom oder die Nitrogruppe zu der Methylgruppe vorzugsweise in die Orthostellung; daneben entstehen Metaderivate.

C^6H^4 {[1] CH^3, [4] Br} (*p*-Bromtoluol liefert:)

- C^6H^3 {[1] CH^3, [4] Br, [2] Br} — *o*-*p*-Dibromtoluol.
- oder
- C^6H^3 {[1] CH^3, [4] Br, [2] NO^2} — *o*-Nitro-*p*-Bromtoluol.
- C^6H^3 {[1] CH^3, [4] Br, [3] Br} — *m*-*p*-Dibromtoluol.
- C^6H^3 {[1] CH^3, [4] Br, [3] NO^2} — *m*-Nitro-*p*-Bromtoluol.

Es ist nun oben erwähnt worden, dass bei der Einwirkung von Chlor oder Salpetersäure auf Diphenyl neben den Monosubstitutionsproducten, welche der Parareihe angehören, auch isomere Verbindungen gebildet werden. Von diesen war nur die Constitution des neben *p*-Chlordiphenyl entstehenden *o*-Chlordiphenyls bisher aufgeklärt worden.

Ferner entsteht aus Diphenyl mit einem Ueberschuss von rauchender Salpetersäure stets sofort ein Gemenge von zwei isomeren Dinitrodiphenylen. Die Constitution der einen dieser Substanzen, die des bei

233° schmelzenden Dinitrodiphenyls, ist bereits von G. Schultz festgestellt worden; es ist Diparanitrodiphenyl. Dasselbe geht bei der Reduction in ein Diamidodiphenyl über, welches mit dem aus Hydrazobenzol und Mineralsäuren gebildeten Benzidin indentisch ist.

Das isomere Isodinitrodiphenyl (Schm. 93°,5) wird nach G. Schultz in eine dem Benzidin isomere Base verwandelt, welche als Diphenylin bezeichnet wurde. Was die Constitution dieses Diamidodiphenyls anbetrifft, so hatte G. Schultz nur festgestellt, dass eine Amidogruppe in demselben zu der Verbindungsstelle der beiden Benzolkerne die Parastellung einnimmt, und zwar auf folgende Weise. Das Isodinitrodiphenyl wird bei der Reduction mit Schwefelamonium zunächst in ein bei 98° schmelzendes Amidonitrodiphenyl (Isoamidonitrodiphenyl) umgewandelt, bei welchem die Amidogruppe die Parastellung einnimmt, denn es geht mit salpetriger Säure und dann mit Brom und Bromwasserstoffsäure in ein Bromnitrodiphenyl (Isobromnitrodiphenyl [Schm. 65°]) über, welches auch neben *p*-Brom-*p*-nitrodiphenyl beim Nitriren von *p*-Bromdiphenyl erhalten wird.

Von der anderen Amidogruppe des Diphenylins war jedoch weder die Stellung festgestellt, noch bekannt, ob sie mit der ersten Amidogruppe sich in demselben Kern oder in verschiedenen Kernen befindet.

Herr Privatdocent Dr. G. Schultz veranlasste mich daher, die von ihm begonnenen Versuche weiter fortzusetzen und die Constitution des Diphenylins und der mit demselben in Beziehung stehenden Diphenylderivate aufzuklären. Wie ich gleich vorausschicken will, haben meine Untersuchungen ergeben, dass die beiden Amidogruppen der Base sich in verschiedenen Kernen be-

finden und dass die eine — wie schon bekannt war — die Parastellung, die andere die Orthostellung zu der Verbindungsstelle der beiden Benzolkerne einnimmt. Ich habe ferner gefunden, dass die von G. Schultz entdeckte und von H. Schmidt und G. Schultz näher untersuchte aus Hydrazobenzol und Salzsäure neben Benzidin entstehende Base (δ-Diamidodiphenyl) mit dem aus Isodinitrodiphenyl entstehenden Diphenylin (β-Diamidodiphenyl) identisch ist. Ausserdem entsteht das Diphenylin, wie ich beobachtet habe, wenn man die aus *p*-Diphenylmonocarbonsäure darstellbare Dinitrodiphenylcarbonsäure reducirt und die erhaltene Amidosäure mit Kalk destillirt. Endlich ist es mir noch gelungen, aus Diparabromdiphenyl ein neues (drittes) dem Benzidin und Diphenylin isomeres Diamidodiphenyl darzustellen.

Zur Darstellung des Diphenyls bediente ich mich der von Berthelot[1] entdeckten und von G. Schultz[2] modificirten Methode. Nach diesem Verfahren lässt man Benzol langsam in eine eiserne Röhre, welche in einem schräg gestellten Holzkohlenofen zur Rothglut erhitzt wird, eintropfen und leitet die entweichenden Dämpfe in eine gut gekühlte Vorlage. Der Tropftrichter, welcher zugleich als Sicherheitsvorrichtung dient, befindet sich an dem oberen Ende der eisernen Röhre. Das untere Ende der letzteren wird am besten in einen

---

[1] Ann. chim. phys. IV. Sér. 9 (1866) 453 und IV. Sér. 12 (1867) 185. Ann. Chem. 142. 251.

[2] Ann. Chem. 174. 201.

längeren, kupfernen, conischen Vorstoss gesteckt, welcher durch einen Kork mit einer tubulirten Vorlage verbunden ist. Aus dem Tubulus der Vorlage leitet ein langes Glasrohr die entweichenden Gase und Dämpfe (Wasserstoff, Acetylen, Schwefelwasserstoff) ins Freie. Das von mir angewandte Benzol enthielt noch reichliche Mengen von Schwefelkohlenstoff. In Folge dessen wurden die eisernen Röhren (Gasröhren) bald durch ausgeschiedenes Schwefeleisen verstopft und mussten öfters ausgewechselt werden. Die Ausbeute an Diphenyl betrug, wie G. Schultz angab, 50 Procent vom angewandten Benzol. Bemerken möchte ich noch, dass die Büchner'sche[1] Angabe, dass sich das Diphenyl im Steinkohlentheer vorfinden soll, neuerdings von Reingruber[2], dem Entdecker des Methylnaphtalins im Steinkohlentheer, bestritten wird. Die Untersuchung von Reingruber zeigt indess nur, dass nicht alle Theeröle Diphenyl enthalten.

Isodinitrodiphenyl: $\left\{\begin{array}{l} C^6H^4[2]NO^2 \\ \quad | \,[1] \\ C^6H^4[4]NO^2. \end{array}\right.$

Das Isodinitrodiphenyl wird am besten durch Eintragen von Diphenyl in ein Gemenge von concentrirter Schwefelsäure (1 Th.) und rauchender Salpetersäure (6 Th.) als Hauptproduct erhalten und von dem gleichzeitig gebildeten Diparanitrodiphenyl durch Behandeln mit Alkohol, in welchem das letztere schwer, das Isodinitrodiphenyl leicht löslich ist, und durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt. Beim Nitriren von Diphenyl

[1] Berl. Ber. 8. 22.

[2] Ann. Chem. 206. 380.

bilden sich noch ausserdem kleine Mengen eines öligen mit den Wasserdämpfen flüchtigen Nitrokörpers, welcher jedoch nicht Nitrobenzol, sondern wahrscheinlich *o*-Nitrodiphenyl ist. Dieser ölige Körper erschwert sehr die Reindarstellung des Isodinitrodiphenyls und wird am besten zunächst aus dem Rohproduct durch Abwaschen mit Aether möglichst entfernt. Das Isodinitrodiphenyl lässt sich auch so reinigen, dass man das Rohproduct in Eisessig mit etwas Chromsäure behandelt und die Lösung mit Wasser versetzt. Das Isodinitrodiphenyl schmilzt bei 93°,5.

Die Krystalle gehören dem monosymmetrischen System an.

$$\text{Axenverhältniss: } 1{,}0819 : 1 : 0{,}9060$$
$$\beta = 87^{\circ}\ 30'.$$

Es bildet kleine, etwas gelblich gefärbte Nadeln. Als Endflächen treten gewöhnlich auf (110), seltener auch (111); von Querflächen waren fast regelmässig (100), (001), (101), (502) und (102) vorhanden. Spaltbarkeit deutlich nach (010).

Diese sowohl wie die folgenden krystallographischen Bestimmungen wurden im mineralogischen Institut des Herrn Professor Dr. Groth durch Herrn Dr. Fock ausgeführt, dem ich an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche.

Isoamidonitrodiphenyl: $\begin{cases} C^6H^4[2]NO^2 \\ \quad | \ [1] \\ C^6H^4[4]NO^2. \end{cases}$

Es wurde nach den Angaben von G. Schultz[1] dargestellt. Das Isodinitrodiphenyl wird bei Gegenwart

[1] Ann. Chem. 174. 225.

von Alkohol und Ammoniak durch Schwefelwasserstoff in der Kälte nur langsam angegriffen und in Isoamidonitrodiphenyl verwandelt.

Die Umwandlung geht jedoch glatt von statten, wenn man einen Theil Nitrokörper mit 5 Theilen Schwefelammonium und 5 Theilen Alkohol übergiesst und gelinde bis zur Lösung erwärmt. Es ist empfehlenswerth, nur mit kleineren Mengen zu arbeiten. Die erhaltene Lösung wird auf dem Wasserbade sur Trockne abgedampft, und der Rückstand entweder mit Alkohol oder verdünnter Salzsäure ausgezogen. Die alkoholische Lösung wird concentrirt und der Krystallisation überlassen, die salzsaure Lösung aber mit Ammoniak behandelt, worauf die Base meistens als rothe, harzige Masse ausfällt, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird. Der Körper krystallisirt mit krummen Flächen. Nur schwierig konnten Krystalle gezogen werden, die messbar waren.

Nach Herrn Dr. Fock gehört das Isoamidonitrodiphenyl dem monosymmetrischen System an.

Axenverhältniss : 1,5202 : 1 : 2,1902

$\beta = 69^0\ 3'$.

Rothbraun gefärbte Krystalle gebildet von (110), (001), ($\bar{1}01$) und ($\bar{1}12$). Spaltbarkeit vollkommen nach der Symmetrieebene (010).

Acetisoamidonitrodiphenyl: $\left\{\begin{array}{l} C^6H^4[2]NO^2 \\ \quad | \ [1] \\ C^6H^4[4]NH.C_2H_3O. \end{array}\right.$

Die Krystalle von Isoamidonitrodiphenyl wurden mit Essigsäureanhydrid eine Stunde am Rückflusskühler gekocht, dann der grösste Theil Essigsäureanhydrid

abdestillirt und der Rückstand in Wasser gegossen. Der anfangs ölige dann fest werdende Niederschlag wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt und liefert dann lange, dünne, federartige Nadeln, welche bei 156°,5 schmelzen.

0,2221 g Substanz gaben 0,5391 CO^2 und 0,4414 H^2O.

	Berechnet	Gefunden
C^{14}	65,62	66,18
H^{12}	4,69	4,9
N^2	10,93	—
O^3	18,74	—
	99,98	

Isonitrooxydiphenyl: $\begin{cases} C^6H^4[2]NO^2 \\ \quad | \ [1] \\ C^6H^4[4]OH. \end{cases}$

Wird das Isoamidonitrodiphenyl mit salpetriger Säure behandelt und die so entstehende Diazoverbindung mit Wasser erhitzt, so entsteht Isonitrooxydiphenyl. Zur Reinigung desselben wird das Rohproduct in Natronlauge gelöst, dann mit Schwefelsäure wieder abgeschieden und der Niederschlag aus Alkohol krystallisirt. In unreinem Zustande krystallisirt es in langen braungelben zu Warzen gruppirten Nadeln. Nach der Reinigung mit Thierkohle erhält man es in kleinen hellgelben verfilzten Nadeln, welche bei 138° unter Zersetzung schmelzen.

Beim Titriren desselben mit Zinnchlorürlösung wurden auf 0,1870 g Substanz soviel Zinnchlorür verbraucht, als 5,3 ccm einer $\frac{1}{10}$-Normaljodlösung entspricht:

	Berechnet	Gefunden
N =	6,51	6,61

Isobromnitrodiphenyl: $\left\{\begin{array}{l} C^6 H^4 [2] NO^2 \\ | \ [1] \\ C^6 H^4 [4] Br. \end{array}\right.$

Salzsaures Isoamidonitrodiphenyl wurde mit salpetriger Säure in die Diazoverbindung übergeführt.

$$C^{12} H^8 (NO^2)(NH^2).HCl + HNO^2 = C^{12} H^8 < \begin{matrix} NO^2 \\ N = NCl \end{matrix} + 2 H^2 O.)$$

Es bildete sich dabei eine ziemlich klare braun gefärbte Lösung; durch dieselbe wurde Luft geleitet, um die überschüssige salpetrige Säure auszutreiben, von einer geringen Menge theerartiger Substanz abfiltrirt und das abgekühlte Filtrat mit Bromwasserstoffsäure und Brom versetzt, wobei sich das Perbromid in dicken rothen Tropfen abschied, die bald zu einer krystallinischen rothen Masse erstarrten. Letztere wurde nun mit Wasser, Alkohol und etwas Aether abgewaschen, dann mit Alkohol übergossen und schwach erwärmt. Die Reaction ging unter ruhiger Entwicklung von Stickstoff ziemlich glatt von statten. Nach Beendigung derselben wurde der Alkohol zum grossen Theil verdunstet, etwas Natronlauge zugesetzt, um geringe Mengen eines gebildeten Phenols zu binden und dann mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers blieb das Bromnitrodiphenyl als dunkelgefärbte, zähe, nicht krystallisirbare Masse zurück. Zur Reinigung empfiehlt es sich, die Substanz in Eisessig zu lösen und mit etwas Chromsäure zu behandeln. Wird dann nach beendigter Einwirkung die essigsaure Lösung mit Wasser versetzt, so scheidet sich das Bromnitrodiphenyl als fester Körper ab und kann leicht in Krystallen vom richtigen Schmelzpunkt (65°) erhalten werden.

1. 0,1502 g Substanz lieferten 0,101 Ag Br.

2. 0,2192 g erforderten bei der Reduction so viel Zinnchlorürlösung, als einem Gehalt von 16,43 % NO^2 entspricht.

	Berechnet	Gefunden
Br	28,81	28,59
NO^2	16,54	16,43

Nach Herrn Dr. Fock gehört es dem monosymmetrischen System an.

Axenverhältniss : 1,6410 : 1 : 0,6490.

$\beta = 87° 8'$.

Kleine hellgelb gefärbte Krystalle; anscheinend hexagonale Säulen mit der Basis als Endfläche gebildet von 100, 110 und 001; an einem einzigen Individuum wurde auch $\bar{1}11$ beobachtet.

110 : $1\bar{1}0$	117° 12′	
100 : 001	87° 8′	
$\bar{1}10$: $\bar{1}11$	52° 44′	
$\bar{1}11$: $\bar{1}00$	71° 49′	71° 35′
$\bar{1}11$: 110	74° 4′	73° 56′

Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet.

Die Constitution des Paranitroparabromdiphenyls ist bekanntlich dadurch nachgewiesen worden, dass es bei der Oxydation Parabrombenzoësäure und Paranitrobenzoësäure liefert. Dem entsprechend unterwarf ich das Isobromnitrodiphenyl der Oxydation, in der Hoffnung eine substituirte Benzoësäure zu erhalten. Es wurde in Eisessig gelöst und mit der fünffachen Menge Chromsäure versetzt. Beim Eingiessen des Reactionsproductes in Wasser schied sich eine Säure ab, die sich in allen ihren Eigenschaften als Parabrombenzoësäure erwies. Nach der Sublimation zeigte sie den Schmelzpunkt 251°. —

Eine Analyse gab folgende Zahlen:
0,2030 g Substanz gaben 0,0480 H^2O und 0,3094 CO^2.

	Berechnet	Gefunden
C^7	41,79	41,54
H^5	2,49	2,58
Br	39,80	—
O^2	15,92	—
	100,00	

Durch Bildung der Parabrombenzoësäure ist erwiesen, dass das Bromatom und die Nitrogruppe in dem Isobromnitrodiphenyl, also auch die beiden Nitrogruppen in dem Isodinitrodiphenyl in verschiedenen Benzolkernen vorhanden sind, ferner dass die eine Nitrogruppe in dem Isodinitrodiphenyl die Parastellung einnimmt.

Um die Stellung der zweiten Nitrogruppe zu erweisen, ging ich von dem bei 37° schmelzenden Mononitrodiphenyl (Isomononitrodiphenyl) aus, welches beim Nitriren in Isodinitrodiphenyl übergeht.

Orthonitrodiphenyl: $\left\{\begin{array}{l} C^6H^4[2]NO_2 \\ \quad\quad |\ [1] \\ C^6H^5. \end{array}\right.$

150 g Diphenyl wurden nach Lüddens[1] Angabe in Eisessig gelöst und mit rauchender Salpetersäure behandelt. Dadurch geht der Kohlenwasserstoff etwa zu zwei Drittel in Paranitrodiphenyl und zu einem Drittel in das isomere bei 37° schmelzende Isonitrodiphenyl über. Die essigsaure Lösung wird so behandelt nach dem Erkalten zum Krystallbrei, indem sich die Paraverbindung abscheidet. Aus dem Filtrate der letzteren erhält man durch Abscheiden mit Wasser das Isomono-

[1] L. c.

nitrodiphenyl. Nitrirt man das Gemenge der beiden Mononitrodiphenyle aber weiter, so entsteht aus dem Isonitrodiphenyl: Isodinitrodiphenyl, aus dem Paramononitrodiphenyl aber ein Gemenge von Diparadinitrodiphenyl und Isodinitrodiphenyl, so dass schliesslich das Isodinitrodiphenyl in überwiegender Menge gebildet wird.

Das Isonitrodiphenyl schmilzt bei 37° und siedet bei 320° unzersetzt. Es krystallisirt aus Alkohol in grossen dünnen Blättern oder Tafeln oder in vierseitigen aus Blättern zusammengesetzten Säulen, welche innen hohl sind und meistens ein feines Krystallmehl enthalten. Nach Herrn Dr. Fock gehört es dem rhombischen System an. Axenverhältniss: 0,9241 : 1 : 0,6728.

Formen. Gelbbraun gefärbte Prismen mit der Pyramide als Endflächen; die Pyramidenflächen treten sehr unregelmässig auf; selten sind alle 4 vorhanden, häufig nur 2. In Bezug auf die Winkel zeigte sich ein erhebliches Schwanken.

$110 : 1\bar{1}0$	86° 3′	
$111 : \bar{1}\bar{1}1$	89° 29′	
$111 : 1\bar{1}1$	56° 57′	57° 4′
$111 : \bar{1}11$	62° 16′	61° 57′

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Um die Constitution des Isonitrodiphenyls aufzuklären, versuchte ich, es mit Hülfe von Oxydationsmitteln zu einer Nitrobenzoësäure zu oxidiren, aber diese Reagentien, von denen Kaliumdichromat und verdünnte Schwefelsäure, Chromsäure und Eisessig, Kaliumpermanganat in wässeriger Lösung mit und ohne Zusatz von Alkali, endlich verdünnte Salpetersäure angewendet wurden, wirkten erst bei längerem Kochen auf den

Körper ein, verbrannten ihn aber dann vollständig. Es gelang jedoch, auf folgende Weise die Constitution des Isomononitrodiphenyls zu ermitteln. Der Körper wurde durch Zinn und Eisessig in das schon bekannte Isoamidodiphenyl verwandelt. Man wendet hier nicht Zinn und Salzsäure an, weil sonst nach Lüddens gechlorte Basen entstehen. Anfänglich schien keine Reaction einzutreten, dann aber bemerkte man, wie das Zinn zu Pulver zerfiel. Nach Beendigung der Reaction wurde die Lösung in Wasser gegossen, das Zinn durch Einleiten von Schwefelwasserstoff ausgefällt, mit Natronlauge alkalisch gemacht und das Isoamidodiphenyl mit Aether ausgeschüttelt. Diese Base liess sich mit Hülfe der Diazoverbindung in das bisher noch nicht bekannte Isobromdiphenyl überführen.

Isobromdiphenyl: $\begin{cases} C^6H^4[2]Br \\ \quad | \ [1] \\ C^6H^5. \end{cases}$

Das Isobromdiphenyl wird durch Kochen des Isodiazodiphenylperbromids mit Alkohol erhalten und durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt. Es bildet ein helles nach Orangen riechendes Oel, welches bei 296° bis 298° siedet. Obwohl es auf — 20° abgekühlt wurde, konnte es nicht in fester Form erhalten werden. 0,1970 g gaben 0,4451 CO^2 und 0,0698 H^2O.

		Berechnet	Gefunden
C^{12}	—	61,80	61,57
H^9	—	3,86	3,92
Br	—	34,33	—
		99.99	

Das Isobromdiphenyl wurde von mir nun aufs vorsichtigste in der Art oxydirt, dass ich einerseits den Körper in Eisessig löste; andererseits löste ich die zur Oxydation des einen Kerns genau berechnete Menge Chromsäure ebenfalls in viel Eisessig und vereinigte die beiden kalt gehaltenen Flüssigkeiten. Beim allmäligen Erwärmen ging nun unter ruhiger Entwicklung von Kohlensäure die Oxydation von Statten. Es wurde so eine Säure erhalten, welche in langen bei 148° schmelzenden Nadeln krystallisirte und ein sehr leicht lösliches Barytsalz lieferte. Diese Säure erwies sich bei näherer Untersuchung als Orthobrombenzoësäure.

Eine Analyse gab folgende Zahlen:

0,1970 g gaben 0,4451 CO^2 und 0,0698 H^2O.

		Berechnet	Gefunden
C^7	—	41,79	42,17
H^5	—	2,49	2,71
Br	—	39,80	—
O^2	—	15,92	—
		100,00	

Die Orthobrombenzoësäure schmilzt nach Rhalis[1] bei 150°. Zur weitern Vergleichung wurde das Barytsalz dargestellt und aus Alkohol umkrystallisirt, wobei es nach Rhalis mit 2 Molecülen Krystallalkohol anschiesst. Die von mir aus Isobromdiphenyl erhaltene Säure verhält sich ebenso.

0,1203 g verloren 0,0210 Krystallalkohol und lieferten 0,0425 g $BaSO^4$.

	Berechnet	Gefunden
$(C_7H_4BrO_2)_2Ba + 2C_2H_6O$		
C^2H^6O	17,12	17,46
Ba	25,51	25,17

[1] Ann. Chem. 198. 99.

Aus diesen Thatsachen geht hervor, dass das Isonitrodiphenyl, Isoamidodiphenyl und Isobromdiphenyl Orthoverbindungen sind, und da aus meinen obigen Versuchen hervorgeht, dass im Isodinitrodiphenyl die zweite Nitrogruppe im andern Kern die Parastellung einnimmt, so folgt daraus, dass das Isodinitrodiphenyl und seine Abkömmlinge der Paraorthoreihe angehören und kommen ihnen demnach folgende Constitutionsformeln zu :

$C^6H^4[2]NO^2$	$C^6H^4[2]NO^2$
$\vert\ [1]$	$\vert\ [1]$
$C^6H^4[4]NO^2$	$C^6H^4[4]NH^2$
Isodinitrodiphenyl.	Isoamidonitrodiphenyl.
$C^6H^4[2]NO^2$	$C^6H^4[2]NH^2$
$\vert\ [1]$	$\vert\ [1]$
$C^6H^4[4]Br$	$C^6H^4[4]NH^2$
Isobromnitrodiphenyl.	Diphenylin.

Diphenylin: $\left\{\begin{array}{l} C^6H^4[2]NH^2 \\ \vert\ [1] \\ C^6H^4[4]NH^2. \end{array}\right.$

Um das Diphenylin aus Isodinitrodiphenyl darzustellen, ist es nicht geeignet, direct von diesem Körper auszugehen und ihn mit Zinn und Salzsäure zu reduciren, da man auf diese Weise nur braune theerige und wahrscheinlich chlorhaltige Körper erhält. Dagegen lässt sich das Isoamidonitrodiphenyl mit Zinnchlorür glatt in die Diamidobase überführen. Letztere wird aus dem Reactionsproduct auf die bekannte Weise durch Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff, Eindampfen der Lösung und Versetzen mit Ammoniak in der Kälte als weisser Niederschlag, in der Wärme als Oeltropfen erhalten. Man reinigt die Base am besten durch De-

stillation. Krystalle sind nur schwer zu erhalten. Die Base ist kaum in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich. Aus sehr verdünntem Alkohol oder aus sehr viel Wasser krystallisirt, bildet sie bei 45° schmelzende Nadeln, die an der Luft oder im Sonnenlicht nach kurzer Zeit vollständig verharzen. Die Eigenschaften habe ich mit denen des Benzidins und des von H. Schmidt[1] durch Umlagerung des Hydrazobenzols neben Benzidin erhaltenen δ-Diamidodiphenyls verglichen.

Das Benzidin ist in Wasser leicht löslich. Während dieses aber nicht, ohne Zersetzung zu erleiden, destillirbar ist, geht das Diphenylin bei 363° unzersetzt über und bildet ein hellgelbes stark lichtbrechendes Oel, das nach und nach zu einer dem Metastyrol ähnlichen Masse erstarrt. Die Acetylverbindung zeigte den Schmelzpunkt 202°. Kurz — es zeigte ganz die Eigenschaften, wie sie H. Schmidt von δ-Diamidodiphenyl anführt. Geringe Mengen der salzsauren Verbindung geben mit Chlorwasser eine intensiv bräunlichrothe Färbung, mit Chlorkalklösung einen äusserst voluminösen rothen Niederschlag. Die beim Benzidin so charakteristische Reaction mit Brom wollte bei dieser Base nicht gelingen. Mit $KMnO^4$ erhält man dieselbe Farbennuance, wie mit Chlor. Blaufärbung wie beim Benzidin konnte ich nicht erhalten. Der dem von Claus und Rissler[2] dargestellten Tetrabrombenzidin analoge Körper war mit Leichtigkeit zu erhalten. Er entsteht unter ganz denselben Bedingungen und Erscheinungen, wie sie von Clauss und Rissler gelegentlich ihrer Untersuchung des Benzidins angegeben sind.

---

[1] Schmidt, Inaugural-Dissert. Strassburg 1879.

[2] Berl. Ber. 14. 82.

Das Diphenylin bildet mit Salzsäure und Schwefelsäure je zwei Salze, von denen die neutralen schwer krystallisirt zu erhalten sind.

Die Analysen der beiden basischen Salze sind schon von Schmidt[1] gelegentlich seiner Abhandlung über δ-Diamidodiphenyl angegeben. Einmal gelang es mir, das neutrale schwefelsaure Salz krystallisirt zu erhalten. Es bildet perlmutterglänzende Nadeln, die beim Trocknen eine eigenthümlich hüpfende Bewegung zeigen und dann ihren Glanz verlieren. Aus dem getrockneten Rückstande konnte ich zur Formel $C^{12}H^{12}N^2.H^2SO^4$ nur annähernd passende Zahlen finden, da es mir nicht mehr gelingen wollte einigermassen reine Krystalle zu erhalten.

Die Krystalle sind asymmetrisch.

Axenverhältniss : 0,8232 : 1 : 0,5753.

	R.	O.	V.
α =	98° 13′	A	92° 57′
β =	112° 29′	B	111° 12′
γ =	75° 19′	C	77° 26′

Schwach grau grün gefärbte Nadeln, von denen regelmässig 010 (bisweilen vorherrschend), 110, $1\bar{1}0$, 001 und $0\bar{1}1$ auftreten; selten und ganz untergeordnet, so dass nicht genau messbar zeigten sich auch $1\bar{1}2$ und $(\bar{1}12)$

010 : 110	60° 58′	
010 : $\bar{1}10$	46° 2′	
010 : 001	87° 3′	
110 : 001	68° 59′	
$1\bar{1}0$: $0\bar{1}1$	63° 30′	
001 : $\bar{1}10$	76° 23′	76° 10′
$0\bar{1}1$: $1\bar{1}0$	56° 21′	56° 13′
$0\bar{1}1$: $\bar{1}\bar{1}0$	85° 12′	85° 15′

Spaltbarkeit vollkommen nach 110. —

[1] L. c.

Diese Krystallmessung wurde von Herrn Dr. Fock mit einer früheren mit schwefelsaurem δ-Diamidodiphenyl ausgeführten verglichen und als identisch befunden. Da sich hiernach die Identität des Diphenylins aus Diphenyl mit dem δ-Diamidodiphenyl aus Hydrazobenzol ergeben hatte, so war auch anzunehmen, dass das aus Diphenylin entstehende Diphenol mit δ-Diphenol identisch sein müsse.

In der That wurde diese Annahme durch folgenden Versuch bestätigt.

δ-Diphenol: $\left\{\begin{array}{l} C^6H^4[2]OH \\ \quad\vert\ [1] \\ C^6H^4[4]OH \end{array}\right.$

Wird die gut abgekühlte Lösung von schwefelsaurem Diphenylin mit salpetriger Säure gesättigt und die erhaltene braune Lösung mit Alkohol und Aether versetzt, so scheidet sich ein braunes Oel ab, welches auch auf weiteren Zusatz von Alkohol und Aether nicht fest wird. Beim Kochen dieses Oels, das nichts anderes ist als ein schwefelsaures Tetrazodiphenyl, mit Wasser entweicht Stickstoff, und es scheiden sich geringe Mengen brauner harziger Producte ab. Nach Abdestilliren des Lösungsmittels erhält man ein gelbes, theilweise erstarrendes Oel, das beim Umkrystallisiren aus sehr verdünntem Alkohol lange, braun gefärbte Nadeln gibt. Diese konnten durch Destillation und mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol rein erhalten werden. Der Körper krystallisirt, je reiner er wird, in immer kleineren Krystallen.

Das so erhaltene Diphenol zeigte genau denselben Schmelzpunkt (161°), wie das von Schmidt aus seinem δ-Diamidodiphenyl gewonnene.

0,2463 g Substanz gaben 0,6985 CO^2 und 0,126 H^2O.

	Berechnet	Gefunden
C^{12}	77,42	77,35
H^{10}	5,38	5,68
O^2	17,20	—
	100,00	

Das δ-Diphenol wird von reiner conc. Schwefelsäure ohne Färbung gelöst, mit roher conc. Schwefelsäure gibt es eine blaugrüne Lösung.

Concentrirte Salpetersäure verwandelt es in einen gelben Nitrokörper. Chromsäure und Eisenchlorid erzeugen mit δ-Diphenol einen braunen amorphen Körper. Da der Schmidt'schen Arbeit eine krystallographische Messung seines δ-Diphenols angefügt war, so habe ich die Krystalle des Diphenols aus Diphenylin ebenfalls messen und vergleichen lassen.

Die Krystallform ist monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1{,}8265 : 1 : 0{,}4431$$
$$\beta = 88^\circ 43'$$

	Diphenol	
	aus Hydrarobenzol nach Shadwell[1]	aus Diphenylin nach Dr. Fock[2]
100 : 110 =	121° 41′ bis 122°.31′	120° 9′ bis 122° 16′.

In Anbetracht dieses Ergebnisses ist an der Identität der beiden Diphenole und natürlich der beiden Basen, aus denen sie entstanden sind, nicht mehr zu zweifeln, und folgt daraus, dass das δ-Diamidodiphenyl aus der Reihe der Diphenylbasen zu streichen ist.

Mit diesen beiden Phenolen ist nicht nur das von Lincke[3] aus phenolparasulfosaurem Kalium durch

[1] Shadwell. Vgl. Zeitschrift für Krystallographie 5. 304.
[2] Fock. Ibid. 5. 299.
[3] J. pr. Chem. VIII. 43.

Schmelzen mit Kalihydrat erhaltene identisch, sondern auch dasjenige Diphenol, welches neuerdings Herzig[1] durch Schmelzen von Phenolorthosulfosäure mit Kalihydrat erhalten hat.

Die Aufklärung der Constitution des Diphenylins und der damit in Beziehung stehenden Diphenylderivate zeigt, dass bei Bildung von Monoderivaten des Diphenyls nicht nur Körper der Parareihe entstehen, sondern auch ganz entsprechend wie bei dem Toluol Orthoverbindungen gebildet werden. Es war nun zu erwarten, dass bei der Einführung von 2 Nitrogruppen in die *p*-Diphenylmonocarbonsäure der Hauptsache nach eine *p*-Nitro-*o*-nitro-diphenylmonocarbonsäure gebildet werden würde. Dieselbe musste dann in eine Amidosäure übergehen, aus der durch Destillation mit Kalk ebenfalls Diphenylin zu erhalten war.

$$\textit{p}\text{-}\textbf{Diphenylcarbonsäure:}\left\{\begin{array}{l} C^6H^4\,[4]\,COOH \\ |\ [1] \\ C^6H^5. \end{array}\right.$$

Die *p*-Diphenylcarbonsäure wurde zuerst durch G. Schultz[2] bekannt, welcher dieselbe durch Oxydation des Diphenylbenzols mit Chromsäure erhielt. Gelegentlich dieser Arbeit hat derselbe auch gezeigt, dass diese Säure bei der weiteren Oxydation Terephtalsäure liefert, und war somit die Constitution der Diphenylmonocarbonsäure und des Diphenylbenzols erwiesen.

Fast gleichzeitig wurde die Diphenylcarbonsäure aus Diphenylmonosulfosäure vermittelst des Cyanids von

---

[1] Berl. Ber. 13. 2234.

[2] Berl. Ber. 6. 415.

Döbner[1] dargestellt und mit der bereits aus Phenanthren von Fittig und Ostermeyer[2] erhaltenen Phenylbenzoësäure verglichen.

Zur Darstellung der Säure bediente ich mich der von Döbner angegebenen Methode. 5 Theile Diphenyl wurden mit 7 Theilen rauchender Schwefelsäure längere Zeit auf dem Dampfbade digerirt, dann nach dem Erkalten mit Wasser behandelt und filtrirt. Der Rückstant besteht aus unangegriffenem Diphenyl; die Lösung enthält Diphenylmonosulfosäure und etwas Disulfosäure, welche vermittelst ihres Kupfersalzes leicht trennbar sind. Von diesen ist diphenyldisulfosaures Kupfer in Wasser leicht löslich, diphenylmonosulfosaures Kupfer wird von kaltem Wasser nur schwer aufgenommen, in siedendem Wasser ist es leichter löslich und krystallisirt beim Erkalten in glänzenden Blättern. Aus dem diphenylmonosulfosauren Kupfer wurde durch Behandeln mit einer berechneten Menge von kohlensaurem Kalium in heisser Lösung das Kalisalz der Monosulfosäure dargestellt, dasselbe durch Eindampfen der vom kohlensauren Kupfer abfiltrirten Lösung in festem Zustand erhalten, scharf getrocknet und im Kohlensäurestrome mit überschüssigem Cyankalium destillirt.

Das Cyandiphenyl, das so entsteht, lieferte nach viertägigem Kochen mit alkoholischem Kali am Rückflusskühler das Kaliumsalz der Diphenylcarbonsäure. Nach dem Verdunsten des Alkohols, Aufnahme mit Wasser und Filtration, fiel auf Zusatz von Salzsäure die Diphenylcarbonsäure als voluminöser Niederschlag aus. Die so erhaltene Säure krystallisirt aus Alkohol in kleinen

[1] Annal. Chem. 172. 109.
[2] Annal. Chem. 166. 361.

bei 217° schmelzenden Nadeln. Sie lässt sich mit ausnehmender Leichtigkeit sublimiren und so rein erhalten.

Dinitrodiphenylcarbonsäure: $\left\{\begin{array}{l} C^6H^3\left\{\begin{array}{l}[4]\,COOH\\[2]\,NO^2\end{array}\right.\\ \quad|\,[1]\\ C^6H^4\,[4]\,NO^2.\end{array}\right.$

Wird die *p*-Diphenylmonocarbonsäure mit der zehnfachen Menge rauchender Salpetersäure erwärmt, so löst sie sich auf und geht zum grössten Theil in Dinitro-*p*-Diphenylcarbonsäure über. Dieselbe scheidet sich nach etwa zwölfstündigem Stehen der salpetersauren Lösung zum grossen Theil ab und wird durch Abfiltriren und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Sie ist ziemlich schwer in Alkohol löslich und scheidet sich beim Erkalten in kleinen bei 252° schmelzenden Nadeln ab. In Aether und Eisessig ist die Säure leicht löslich, daraus aber auch nicht in grösseren Krystallen zu erhalten, — besser krystallisirt sie aus Chloroform. Die Alkalisalze der Säure sind leicht löslich. Schwer löslich ist das Barytsalz. Dieses krystallisirt aus siedender Lösung in kleinen Nadeln.

0,2129 g der Säure verlangten zur Reduction so viel Zinnchlorür, als 8,8^{cc} $\frac{1}{10}$ Normaljodlösung entspricht

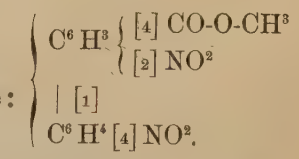
	Berechnet	Gefunden
2 (NO^2)	31,94	31,68

0,2603 g gaben 0,4944 CO^2 und 0,0745 H^2O.

	Berechnet	Gefunden
C^{13}	54,16	53,92
H^8	2,77	3,17
N^2	9,72	—
O^6	33,33	—
	99,98	

Die salpetersaure Lösung enthält ausser der hier beschriebenen Dinitrodiphenylcarbonsäure noch eine in Alkohol leicht lösliche Nitroverbindung, vielleicht eine isomere Säure oder Mononitroverbindungen, deren Reindarstellung mir bisher noch nicht gelungen ist.

Methylaether der Dinitrodiphenylcarbonsäure:



Zur besseren Charakterisirung der neuen Säure habe ich noch den Methylaether derselben dargestellt. Man erhält denselben mit Leichtigkeit auf die gewöhnliche Methode durch Auflösen der Säure in Methylalkohol und Einleiten von trockenem Salzsäuregas. Er zeichnet sich durch grosse Krystallisationsfähigkeit aus und bildet lange flache Nadeln vom Schmelzpunkt 156°. 0,2410 g Substanz gaben 0,0787 H^2O und 0,4940 CO^2

	Berechnet	Gefunden
C^{14}	55,59	55,89
H^{10}	3,31	3,48
N^2	9,27	—
O^6	31,78	—
	99,95	

Diphenylin aus Dinitroparadiphenylcarbonsäure.

15 g Dinitrodiphenylcarbonsäure wurden mit 59 g Zinnchlorür in salzsaurer Lösung am Rückflusskühler gekocht. Nach beendigter Reduction erhält man eine klare vollkommen farblose Flüssigkeit. Daraus habe ich mit Schwefelwasserstoff das Zinn entfernt und das Filtrat vom Schwefelzinn zur Trockne verdampft. Da die

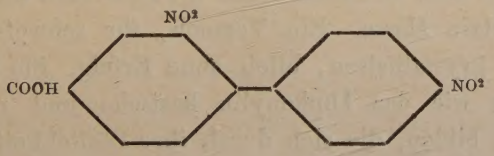
Amidosäure, ihrer leichten Löslichkeit in Wasser wegen, nur schwer rein dargestellt werden konnte, so habe ich sofort das Chlorhydrat derselben mit Kalk vermischt und aus einer kleinen Retorte destillirt.

Im Retortenhals zeigten sich bald Tropfen, die ganz das Aussehen des β-Diamidodiphenyls hatten. Um die Idendität mit dieser Base mit Evidenz nachweisen zu können, habe ich das vorhandene Material auf das sorgfältigste gesammelt und in das entsprechende gut charakterisirte Diphenol übergeführt, wobei es mir gelang, gut messbare Krystalle zu erhalten, die den Schmelzpunkt 161° zeigten. Von Herrn Dr. Fock wurde mir über diese Krystalle Folgendes mitgetheilt:

«Das vorgelegte Präparat bestand aus kurzen bräunlich gefärbten Prismen, deren Winkel 121° 56′ — 122° 37′ betrug. Endflächen waren nicht vorhanden. Ein einziger Krystall war homogen genug, um eine angenäherte Bestimmung der Schwingungsrichtung auf der Prismenfläche zuzulassen.

Diese ergab sich als circa 20° gegen die Kante geneigt. Danach ist an der Idendität mit dem früher aus Isodinitrodiphenyl und Hydrazobenzol dargestellten Präparat nicht zu zweifeln.»

Es war also δ-Diphenol entstanden, und da dieses die OH-Gruppen in der Ortho-Parastellung enthält, so sind auch die beiden Nitrogruppen der Dinitrodiphenylcarbonsäure in dieser Stellung, und kommt dieser Säure daher folgende Constitutionsformel zu:



Ueber ein neues Isomeres des Benzidins und Diphenylins.

Bei Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf das bei 164° schmelzende Diparabromdiphenyl entsteht ein Dinitrodiparabromdiphenyl, welches durch Zinn und Salzsäure in Diamidodiparabromdiphenyl übergeht. Da das Benzidin Diparaamido-, das Diphenylin aber Orthoparadiamido-Diphenyl ist, so konnte bei dem Ersatz der Bromatome durch Wasserstoff in diesem Diamidodiparabromdiphenyl weder Benzidin noch Diphenylin entstehen. Ich habe diesen Versuch ausgeführt und in der That eine Base erhalten, die ein neues Isomeres des Benzidins und Diphenylins sein muss.

Erst nach monatlangem Eintragen von 5procentigem Natriumamalgam gelang es, die beiden Bromatome herauszunehmen. Die neue Base wurde aus der alkalisch gemachten Lösung mit Aether ausgeschüttelt und nach Abdestilliren des Aethers destillirt. Sie geht so als gelbes Oel über und zeigt ein dem Diphenylin sehr ähnliches Aussehen. Der Siedepunkt liegt ebenfalls über 360°.

0,3024 g Substanz gaben 0,1897 H^2O und 0,8665 CO^2.

	Berechnet	Gefunden
C^{12}	78,26	78,10
H^{12}	6,51	6,93
N^2	15,22	—

Nach dem Erkalten bildet die Base eine terpentinartige klare Masse. Ein Versuch, ihr schwefelsaures Salz zu krystallisiren, blieb ohne Erfolg. Sie scheint ebenfalls wie das Diphenylin basische und neutrale Salze zu bilden, die sich durch ihre Löslichkeit unter-

scheiden. In alkoholischer Lösung zeigt sie eine prachtvoll blaue Fluorescenz. Mit Platinchlorid gibt die salzsaure Verbindung ebenfalls wie das Diphenylin keinen Niederschlag.

Mit Chlorkalklösung erhält man, wie bei den beiden isomeren Basen, einen voluminösen rothen Niederschlag. Zum Unterschied aber zeigt die salzsaure Verbindung mit Chlorwasser einen dunkel schmutzig grünen, mit Bromwasser einen weissen Niederschlag.

Die Base ist wahrscheinlich Diorthoamidodiphenyl.